

• 研究论文 •

2-(2'-氨基苯基)苯并咪唑衍生物分子内质子转移理论研究: 取代基效应

易平贵* 周继明 于贤勇 汪朝旭
李筱芳 刘峥军 侯 博

(湖南科技大学化学化工学院 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室 湘潭 411201)

摘要 研究了 2-(2'-氨基苯基)苯并咪唑(APBI)氨基中一个 H 被 CH₃ (E-C), SiH₃ (E-OSi), NH₂ (E-N), COH (E-CO), NO₂ (E-NO₂), CF₃ (E-F), CN (E-CN₃), OMe (E-OMe), COCH₃ (E-CC), Ts (E-S), *p*-CH₃C₆H₄CO (E-C=O) 和 *p*-CH₃C₆H₄NHCO (E-NH) 取代后, 其基态及激发态分子内质子转移(ESIPT)性质的变化规律. 结果表明各衍生物基态最稳定构型为烯醇式构型 E, 次稳定构型旋转异构体 R, 酮式构型 K 只有当取代基为 E-CN₃, E-F, E-NO₂, E-N, E-OMe 和 E-S 时才存在. 基态各环的核独立化学位移(NICS)研究表明取代基的引入会影响 APBI 环电子离域性. 所有 APBI 衍生物都能发生激发态分子内质子转移, 当引入取代基为 E-CN₃, E-N 或 E-OMe 时, 所得的 APBI 衍生物 S₁ 态分子内质子转移是无能垒过程; 引入取代基为 E-C, E-C=O 或 E-OSi 时, 对 APBI 的 ESIPT 势能面基本无影响, 而当取代基为 E-CC, E-NH, E-CO, E-F, E-NO₂ 和 E-S 时, 使得 S₁ 态 APBI 的 K^{*} 构型能量低于 E^{*}.

关键词 2-(2'-氨基苯基)苯并咪唑衍生物; ESIPT; 取代基效应; 电子离域性

Theoretical Study on Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 2-(2'-Aminophenyl)benzimidazole Derivatives: Substituent Effect

Yi, Pinggui* Zhou, Jiming Yu, Xianyong Wang, Zhaoxu
Li, Xiaofang Liu, Zhengjun Hou, Bo

(Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education, Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract The effects of chemical substitution on the ground and excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) of 2-(2'-aminophenyl)benzimidazole (APBI) have been theoretically studied when a hydrogen atom of the amino group was replaced by CH₃ (E-C), SiH₃ (E-OSi), NH₂ (E-N), COH (E-CO), NO₂ (E-NO₂), CF₃ (E-F), CN (E-CN₃), OMe (E-OMe), COCH₃ (E-CC), Ts (E-S), *p*-CH₃C₆H₄CO (E-C=O) and *p*-CH₃C₆H₄NHCO (E-NH). The results show that in ground state the most stable configuration is the enolic form E; sub-stable configuration is the rotational isomer R. The keto form K only exists in the ground state when substituents is E-CN₃, E-F, E-NO₂, E-N or E-OMe. The results of nucleus independent chemical shifts (NICS) show that substituents affect electron delocalization of the APBI ring. Excited state proton transfer potential energy surface studies have shown that intramolecular proton transfer of all the derivatives could occur in excited state. The ESIPT of the APBI is barrierless process in S₁ state when introducing the substituents E-CN₃, E-N, or E-OMe. There is almost no effect on ESIPT when introducing the substituents E-C,

* E-mail: yipinggui@sohu.com; Tel.: 0731-58290187; Fax: 0731-58290509

Received August 9, 2011; revised November 20, 2011; accepted December 6, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172066, 20272077, 20803020), Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (No. 09K081), and Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (No. 11JJ2007).

国家自然科学基金(Nos. 21172066, 20772027, 20803020)、湖南省高校创新平台开放基金(No. 09K081)和湖南省自然科学基金(No. 11JJ2007)资助项目.

E-C=O or E-OSi. The K^* configuration become more stable than E^* in S_1 state when substituent is E-CC, E-NH, E-CO, E-F, E-NO₂, or E-S.

Keywords 2-(2'-aminophenyl)benzimidazole derivatives; ESIPT; substituent effect; electron delocalization

质子转移也可称为中和反应或质子互变异构反应,广泛存在于化学反应与生物化学过程之中^[1~4]. 激发态分子内质子转移(ESIPT)通常是这样一个过程: 在分子中同时存在质子供体酸性基团(常为 HO, SH, NH₂ 等)和质子受体碱性基团(常为 C=N, C=O 等), 两者距离较近, 以分子内氢键形成准环, 受光激发后, 整个分子电荷密度分布改变, 两者酸性和碱性都增强从而诱使质子供体酸性基团中氢向质子受体碱性基团转移过程^[5~7]. 这样一个过程在分子荧光光谱中常表现为存在一个正常荧光峰和一个发生较大 Stokes 位移荧光峰, 反常峰即为 ESIPT 后的异构体光辐射衰变结果, 因此具有 ESIPT 性质的分子, 通常会出现双荧光发射性. 不同体系化合物的 ESIPT 性质被从理论和实验角度广泛研究. Chipem 等^[8]研究了 2-(2'-羟苯基)苯并咪唑的苯环中 C 被 N 原子取代后化合物 ESIPT 性质以及旋转异构光物理过程. Purkayastha 等^[9]采用半经验方法比较研究了 2-(2'-羟苯基)苯并噻唑(HBO), 2-(2'-羟苯基)苯并咪唑(HBI)和 2-(2'-羟苯基)苯并噻唑(HBT)的 ESIPT 性质. Forés 等^[10]研究了取代效应对水杨酸亚胺基态和最低激发单重态质子转移的影响. Henary 等^[11]在合成系列 2-(2'-芳磺酰氨基苯基)苯并咪唑衍生物基础上, 研究了苯环和苯并咪唑环上有不同取代基时其质子转移性质. Jang 等^[12]采用 TDDFT 方法研究了取代基电子效应对水杨酸、3-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸和 5-甲氧基水杨酸的 ESIPT 的影响. Nagaoka 等^[13]研究了取代基效应对水杨醛分子内质子转移的影响. 但是各体系化合物的 ESIPT 又很复杂, 特别是在实际的实验中往往还有外部环境的影响, 所以人们只能针对具体模型化合物研究其 ESIPT 性质; 实际上通过调控连接合适的供电和吸电性取代基可以调控化合物的 ESIPT 性质, 从而设计一些有用的功能分子^[14~16].

2-(2'-氨基苯基)苯并咪唑(APBI)的 ESIPT 性质已被广泛报道^[17~19], 但关于取代基对这一化合物的 ESIPT 的影响, 特别是氨基位一个氢被取代后的 ESIPT 性质报道不多. 为此, 本文系统研究了 APBI 氨基位中一个 H 被不同取代基取代后其各异构体的结构、能量及 ESIPT 性质, 并通过核独立化学位移(NICS)的芳香性指数探讨取代基对母环 π 电子离域性的影响.

1 计算方法

密度泛函理论是目前研究化学反应、分子的电子结构、激发态性质等常用方法^[20~22], 我们选择 6-31G(d)基组来对异构体及过渡态进行全优化, 并在同水平下进行振动频率分析以确认其稳定性. 基态分子内质子转移势能曲线则在 B3LYP/6-31G(d)水平上沿质子转移的坐标进行柔性扫描而得. 第一激发单重态构型是采用单组态相互作用方法(CIS)结合 6-31G(d)基组进行结构全优化得到. 激发能是在优化的激发态构型基础上采用 TDDFT 方法在 6-31++G(d,p)水平上计算得到. 核独立化学位移(NICS)则是在 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)水平上, 采用 GIAO 方法计算而得. 以上计算都在 Gaussian03^[23]软件包上完成.

2 结果与讨论

2.1 取代基对构型和能量的影响

2.1.1 互变异构体的稳定性与结构特征

2-(2'-氨基苯基)苯并咪唑(APBI)及其衍生物的结构(含取代基标识)见图 1, 包括酮式构型(K)和烯醇式构型(E)互变异构体以及 E 构型的旋转异构体 R. 氨基上的一个氢被取代, 化合物的分子内氢键仍然保留. 优化计算结果表明, APBI 及其衍生物中部分化合物的酮式构型 K 不稳定. 为了从能量角度分析酮式构型的不稳定性原因, 在 B3LYP/6-31G(d)水平上扫描了各衍生物从烯醇构型向酮式构型转变的基态质子转移过程并绘制了势能曲线(见图 2). 图 2 的势能曲线分为两类: 单势阱势能曲线(图 2A)和双势阱势能曲线(图 2B). 图 2A 中能量最小点是烯醇异构体, 而在酮式构型方向上无能量极小值, 这可能与 K 构型能量过高有关, 取代基为 E-C=O, E-CC, E-NH, E-CO, E-C, E-H 和 E-OSi 的分子属于这一类. 而在图 2B 中势能曲线则存在两个能量极小点, 所以能优化到稳定的 K, 取代基为 E-CN₃, E-F, E-NO₂, E-S, E-N, E-OMe 的分子属于这一类.

表 1 中列出了单势阱类 A 和双势阱类 B 两组化合物醇式和酮式构型的结构参数. 可以看出除 E-CN₃ 外 B 类化合物的 E 构型都略微偏离平面构型, 其二面角 $D_{N(3)-C(2)-C(7)-C(6)}$ 大小与 APBI(二面角为 -11.0°)的差不多,

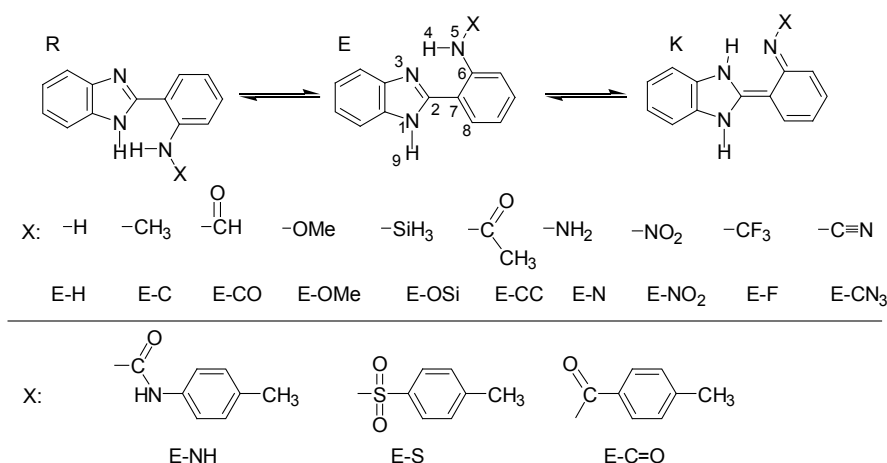


图1 APBI 及其衍生物的旋转异构体 R, 醇式异构体 E 和酮式异构体 K 的结构及取代基标识

Figure 1 The structure of rotamer R, enol E and keto K for APBI derivatives and labels of substituents

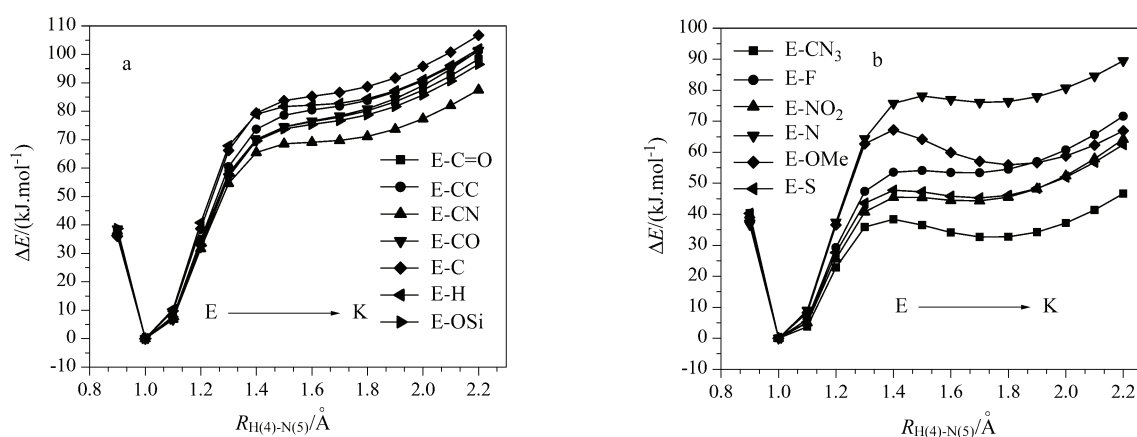


图2 APBI 衍生物基态分子内质子转移势能曲线: (a) 单势阱类; (b) 双势阱类

Figure 2 Ground state intramolecular proton transfer curves of APBI derivatives:

(a) The type of only potential well; (b) the type of two potential well

表1 APBI 衍生物及其过渡态的主要结构参数[键长单位 Å、角度单位(°)]

Table 1 Optimized structural parameters of tautomers and transition state for APBI derivatives [bond lengths in Å, angles in (°)]

A	E-C	E-C=O	E-CC	E-NH	E-CO	E-H	E-OSi		
D _{N(3)-C(2)-C(7)-C(6)}	−6.2	−11.7	−20.6	−8.0	−8.9	11.0	0.0		
A _{N(3)-H(4)-N(5)}	136.9	140.7	134.8	142.8	140.0	132.6	140.2		
R _{N(5)-H(4)}	1.019	1.023	1.024	1.025	1.026	1.019	1.026		
R _{H(4)-N(3)}	1.887	1.854	1.934	1.810	1.844	1.947	1.856		
R _{C(6)-N(5)}	1.363	1.398	0.140	1.392	1.400	1.370	1.382		
R _{C(2)-C(7)}	1.460	1.466	1.466	1.466	1.467	1.461	1.463		
B	E-CN ₃			E-F			E-N		
	E	TS _{E-K}	K	E	TS _{E-K}	K	E	TS _{E-K}	K
D _{N(3)-C(2)-C(7)-C(6)}	0.0	0.0	0.0	−7.4	0.0	0.0	9.5	0.7	−0.2
A _{N(3)-H(4)-N(5)}	137.7	144.6	133.4	137.7	142.3	136.1	135.3	141.9	134.6
R _{N(5)-H(4)}	1.034	1.387	1.747	1.027	1.487	1.659	1.021	1.492	1.729
R _{H(4)-N(3)}	1.804	1.183	1.047	1.833	1.135	1.065	1.903	1.127	1.056
R _{C(6)-N(5)}	1.399	1.371	1.354	1.391	1.355	1.346	1.374	1.334	1.323
R _{C(2)-C(7)}	1.463	1.438	1.426	1.465	1.434	1.427	1.461	1.417	1.407

续表

	E-NO ₂			E-OMe			E-S		
	E	TS _{E-K}	K	E	TS _{E-K}	K	E	TS _{E-K}	K
D _{N(3)-C(2)-C(7)-C(6)}	-14.6	0.0	0.0	14.3	-2.3	0.0	12.9	0.0	0.0
A _{N(3)-H(4)-N(5)}	136.9	141.7	133.6	130.1	142.4	130.5	139.0	143.0	133.6
R _{N(5)-H(4)}	1.030	1.442	1.668	1.023	1.385	1.812	1.031	1.424	1.056
R _{H(4)-N(3)}	1.838	1.146	1.061	1.966	1.188	1.034	1.859	1.157	1.695
R _{C(6)-N(5)}	1.405	1.373	1.363	1.392	1.338	1.322	1.408	1.368	1.356
R _{C(2)-C(7)}	1.467	1.445	1.438	1.463	1.423	1.406	1.466	1.440	1.432

都是略微偏离平面构型. 这说明取代基的空间位阻对 APBI 分子构型无太大影响. 酮式构型 K 和过渡态 T_{E-K} 的二面角接近于零呈平面结构, 这有利于分子内氢键的形成. A 类化合物只有 E 构型, 与 B 类化合物 E 构型相似也是略微偏离平面构型, 但其中 E-CC 偏离平面构型较大, 其二面角为 -20.6°. N(3)—H(4) 的距离可以定性判断各衍生物中分子内氢键 N(3)⋯H(4)—N(5) 的强弱, 距离越短, 则氢键越强. 因此, 我们可以判断各衍生物中 E 构型分子内氢键的顺序如下. A 类化合物: E-NH > E-CO > E-C=O ≈ E-OSi > E-CC > E-H; B 类化合物: E-CN₃ > E-F ≈ E-NO₂ > E-S > E-N > E-OMe, 另外, 从表 1 可以看出 K 构型 C(2)—C(7) 的键长比 E 构型的要短, 这说明随着 H(4) 向 N(3) 的转移化合物的电子离域性逐渐增强.

2.1.2 基态能量及基态质子转移性质

表 2 列出了在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算所得的 APBI 衍生物各异构体及其过渡态的基态能量参数, 包括零点能 ZPE、相对总能量 ΔE_{total} (含零点能校正) 和相对自由能 ΔG . 同时还列出了在 B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) 水平下获得的相对总能量 $\Delta E'_{\text{total}}$. 从表 2 可看出除了 E-CN₃ 外, 无论是 ΔE_{total} , $\Delta E'_{\text{total}}$ 或是 ΔG 都显示 E 构型是最稳定构型, 次稳定构型则是 E 的旋转异构体 R. 从热力学角度看其中 R 的相对自由能 ΔG 都约在 12~37 kJ·mol⁻¹ 间, 这一能量值不大, 这说明 R 构型与 E 构型可以共存.

从表 2 还可以看出 B 类化合物过渡态 TS_{E-K} 相对自由能 ΔG 的大小顺序为: E-N (68.1 kJ·mol⁻¹) > E-OMe (55.6 kJ·mol⁻¹) > E-F (47.0 kJ·mol⁻¹) > E-NO₂ (37.8 kJ·mol⁻¹) > E-S (36.6 kJ·mol⁻¹) > E-CN₃ (32.5 kJ·mol⁻¹). 这是因为在 E-S 和 E-CN₃ 中存在强吸电作用和共轭效应使得过渡态结构稳定从而导致质子转移能垒相较其它取代基低. 从上面顺序可知在 E-NO₂, E-S 和 E-CN₃ 中 E 构型发生基态质子转移可能性比较大, 其能垒不高. K 构型的相对自由能 ΔG 的顺序是: E-N (73.7 kJ·mol⁻¹) >

E-OMe (53.0 kJ·mol⁻¹) > E-F (52.6 kJ·mol⁻¹) > E-NO₂ (42.8 kJ·mol⁻¹) > E-S (41.6 kJ·mol⁻¹) > E-CN₃ (35.9 kJ·mol⁻¹), 这一顺序与活化能垒一致. 这说明这几个 APBI 衍生物中具有构型 K 越稳定, 其对应的构型 E 基态质子转移活化能垒也将降低. 质子转移反应能 ΔE_{total} 以及高基组下单点计算的反应能 $\Delta E'_{\text{total}}$ 也表现出同样的趋势. 从表 2 中还可以看出, E-CC 的 E 和 R 构型能量非常接近, 其 ΔE_{total} , $\Delta E'_{\text{total}}$ 和 ΔG 分别为 7.5, 6.8 和 4.5 kJ·mol⁻¹, 由此可见在 E-CC 中 E 和 R 构型将极容易互变, 热力学上它们的转变是有利的, 特别当考虑溶剂效应影响时更是如此, 此结果符合 Santra 等^[24]对 E-CC 的质子转移性质实验研究. 这一类别的其它取代基的衍生物的 E 构型与 R 构型的能差基本都在 15~35 kJ·mol⁻¹ 范围内, 即热力学上 E 更稳定, 但基态时 R 构型也会有一定的分布. 另外, 对于 E-S, E-NH 和 E-C=O 三个体积较大的取代基, 可能存在较大的空间位阻作用, 但比较 R 构型的 ΔE_{total} 可知, 它们对 E 的旋转异构化并无决定影响, 这是因为取代基与母体芳环之间的共轭效应对结构的稳定作用, 平衡了由于空间位阻效应带来的不利.

2.2 取代基对衍生物的电子离域性(NICS)的影响

APBI 的质子供体和受体分处于以单键连接的芳香环中, 当发生质子转移互变时必然伴随有两环的电子密度变化, 因此可通过分析电子离域性的变化来考察取代基对 APBI 的质子转移的影响. 核独立化学位移(NICS)是一种芳香性判据^[25], 可以反映出分子内的电子离域性质, 我们曾使用 NICS 研究了电子定域和离域性对 2-取代苯并咪唑化合物的质子转移影响^[26]. 本文采用 GIAO 计算了 APBI 各衍生物各构型的环中心的 NICS (见表 3). 从表中可以看出, 除分子内氢键形成的准环 B_{quasi} 外, 其它环上的 NICS 都是负值. NICS 为负值表明有芳香性, 其值越负说明芳香性越大, 即 π 电子的离域性越强, 反之则是其值越正环上电子环流性就越差^[25,27].

表 2 APBI 衍生物各异构体及其过渡态的基态能量参数

Table 2 Ground state energy parameters for tautomers and transition state of APBI derivatives

A		ZPE/ Hartree	$\Delta E_{\text{total}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta E'_{\text{total}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	B		ZPE/ Hartree	$\Delta E_{\text{total}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta E'_{\text{total}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)
E-C	E	0.24471	0	0	0	E-CN ₃	E	0.21489	0	0	0
	R	0.24557	22.2	21.74	25.28		TS _{E-K}	0.21054	29.04	34.98	32.47
E-C=O	E	0.33599	0	0	0		K	0.21446	33.44	32.05	35.95
	R	0.33556	29.65	27.97	27.77		R	0.21477	36.16	36.23	36.06
E-CC	E	0.25509	0	0	0	E-F	E	0.22131	0	0	0
	R	0.2543	7.56	6.89	4.54		TS _{E-K}	0.21672	43.58	45.21	47
E-NH	E	0.3525	0	0	0		K	0.21959	50.16	45.12	52.57
	R	0.3521	35.06	34.8	37.48		R	0.2218	26.23	26.12	27.14
E-CO	E	0.22712	0	0	0	E-N	E	0.23364	0	0	0
	R	0.22684	31.6	31.31	31.77		TS _{E-K}	0.22859	65.74	74.96	68.16
E-H	E	0.21636	0	0	0		K	0.23175	71.9	75.02	73.72
	R	0.217	15.56	15.87	16.29		R	0.23414	21.91	21.39	23.47
E-OSi	E	0.23165	0	0	0	E-NO ₂	E	0.21943	0	0	0
	R	0.23167	26.7	26.21	29.18		TS _{E-K}	0.21485	35.44	38.31	37.81
							K	0.21787	41.86	38.01	42.87
							R	0.21957	26.27	27.5	26.97
						E-OMe	E	0.24875	0	0	0
							TS _{E-K}	0.24314	53.64	62.13	55.64
							K	0.24726	53.07	52.51	53.02
							R	0.24911	12.48	12.21	12.18
						E-S	E	0.33561	0	0	0
							TS _{E-K}	0.33059	36.44	44.41	36.62
							K	0.33398	42.77	44.11	41.61
							R	0.33524	24.28	24.59	24.59

总的看来 APBI 及取代衍生物的各环除了 B_{quasi} 环外, 都具有芳香性, 这说明电子在环平面内是离域的. 而准环结构 B_{quasi} 的 NICS 绝对值都较小, 这是因为这些准环结构是分子间氢键维持并无共价作用, 其平面中心只有较小的磁作用. 质子转移是一个快速过程, 准环 B_{quasi} 在转移的瞬间会存在电子的传递作用, 但更主要应该是通过苯基苯并咪唑环的大共轭体系中进行电子的重排, 电子的离域性主要体现在 A, C 和 D 等环上. 苯并咪唑中的 C 和 D 环距 A 环较远, 通过 C(2)—C(7) 单键连接于取代基所在的 A 环, 但是单键是 σ 电子, 其流动性并不好, 因此苯并咪唑环上的电子离域受 -NH- 上的取代基影响较小. A 环直接靠近取代基, 受影响比较复杂, E-N, E-OMe, E-C 和 E-OSi 的 NICS(0) 与无取代基的 E-H 的值基本一致, 说明这些取代基对 A 环的电子离域性基本无影响, 而与 E-H 相比, E-CN₃, E-F, E-NO₂, E-S, E-C=O, E-CO, E-CC 和 E-NH 都会使得 A 环平面的电子离域性变大. 在酮式构型 K 中, A 环与对应的烯醇 E 相比, 变化非常明显, 电子离域性明显降低. K 的电子离域性降低可能得益于质子转移使得 -NH- 变为

=N—键, 共轭效应增大, 使 A 环的电子密度降低, C(2)—C(7) 键变短, 电子向苯并咪唑环转移, 因此导致 A 环电子密度降低, 芳香性随之降低.

2.3 取代基对分子内激发态质子转移的影响

为进一步探讨取代基对其激发态分子内质子转移的影响, 对 APBI 及其取代衍生物由烯醇式构型 E 向酮式构型 K 转变的激发态质子转移的势能变化进行考察. 在 CIS/6-31G(d) 水平上对最低激发单重态结构 E*, K*, 以及 E* $\rightleftharpoons$ K* 的过渡态 TS* 进行全优化的基础上, 进而采用 TD B3LYP/6-31++G(d,p) 方法计算各结构第一激发态 S₁、第二激发态 S₂ 及第三激发态 S₃ 的激发能. 根据各衍生物 S₁ 态势能变化的差异, 可将它们分成三类: (I) S₁ 态时 E* $\rightleftharpoons$ TS* $\rightleftharpoons$ K* 过程中能量逐渐变小 (图 3a), 包括的取代基是 E-CN₃, E-N 和 E-OMe; (II) S₁ 态时 E* $\rightleftharpoons$ TS* $\rightleftharpoons$ K* 过程中三者能量相差不大并且相对能量 E* < K* (图 3b), 对应的取代基是 E-C, E-H, E-C=O 和 E-OSi; (III) S₁ 态时 E* $\rightleftharpoons$ TS* $\rightleftharpoons$ K* 过程中 E* 与 TS* 能量相差不大, 此时 E* 的 S₁ 态相对能量小于 K* (图 3c), 涉及的

表 3 APBI 衍生物各异构体环中心的 NICS(0)
Table 3 Calculated NICS(0) at center of rings for tautomers of APBI derivatives

Rings	A	B _{quasi}	C	D	A	B _{quasi}	C	D
E-CN ₃	E				K			
NICS(0)	-7.44	0.55	-9.93	-9.66	-4.20	-0.45	-9.83	-10.07
E-F	E				K			
NICS(0)	-7.39	0.86	-9.95	-9.63	-4.39	-0.18	-10.01	-10.01
E-NO ₂	E				K			
NICS(0)	-7.65	0.74	-10.08	-9.72	-5.49	-0.13	-10.15	-10.12
E-N	E				K			
NICS(0)	-6.55	0.71	-9.68	-9.66	-1.67	-1.33	-8.86	-9.68
E-S	E				K			
NICS(0)	-7.60	0.90	-10.22	-9.81	-5.09	-0.22	-10.09	-10.12
E-OMe	E				K			
NICS(0)	-6.87	0.67	-9.91	-9.67	-1.56	-2.23	-8.73	-9.72
E-C=O	E				E-CC			
NICS(0)	-7.32	1.76	-9.70	-9.67	-7.30	1.46	-9.95	-9.66
E-C	E				E-NH			
NICS(0)	-6.49	1.03	-9.78	-9.72	-7.32	0.84	-9.69	-9.71
E-CO	E				E-H			
NICS(0)	-7.74	1.47	-9.78	-9.69	-6.50	1.29	-9.73	-9.63
E-OSi	E							
NICS(0)	-6.73	1.24	-9.90	-9.67				

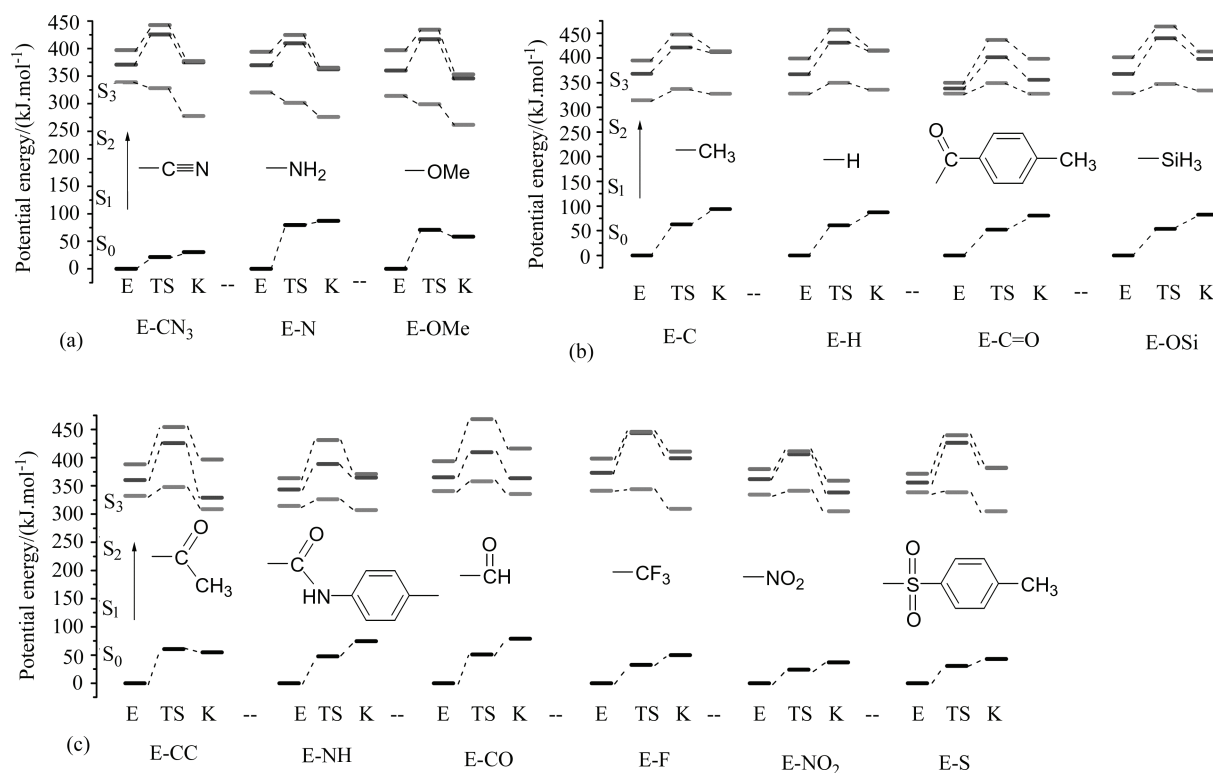
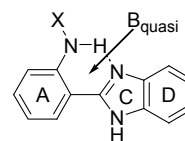


图 3 APBI 衍生物的激发态质子转移势能图

Figure 3 The diagram potential energy of ESIPt for APBI derivatives

取代基有 E-CC, E-NH, E-CO, E-F, E-NO₂ 和 E-S. 无取代基的 APBI 即 E-H 的激发态质子转移势能变化表明, 其 S₁ 态的质子转移过程只需要克服约 20 kJ·mol⁻¹ 的能垒, 且 E* 和 K* 相对能量相差仅为 8 kJ·mol⁻¹, 这说明 S₁ 态时 E-H 的 ESIPT 是比较容易进行的. 与此不同, 在 I 类的 APBI 衍生物 S₁ 态分子内质子转移是无能垒过程, 且在这三个化合物 S₂ 和 S₃ 等高激发态时, 酮式构型 K* 能量几乎相等, 这说明高激发态时这三个衍生物 K* 有很强内转换作用(图 3a). 第 II 类分子, 取代基对 APBI 的 S₁ 态 ESIPT 势能影响不大, 几乎保持了相同的趋势, 特别是取代基 E-C 和 E-OSi, 基本没有影响 APBI 的 ESIPT, 这是由于它们是十分相近的典型给电子基. E-C=O 情况则有趋向于第 III 类分子质子转移的势能变化情况, 但考虑其 S₁ 态时 K* 基本与 E* 在一个能级水平上, 我们仍将其归为对 APBI 的 ESIPT 无大影响一类.

第 III 类分子的主要特征是, 处于 S₁ 态时取代基将使 APBI 中 K* 的能级降到 E* 的下方, 这有利于 APBI 衍生物发生 ESIPT, 这几个化合物从 S₁ 态时的 ESIPT 发生难易顺序是: E-S (0.2 kJ·mol⁻¹) < E-F (3.0 kJ·mol⁻¹) < E-NO₂ (7.2 kJ·mol⁻¹) < E-NH (12.6 kJ·mol⁻¹) < E-CC (15.8 kJ·mol⁻¹) < E-CO (17.0 kJ·mol⁻¹), 其原因是取代基的吸电子性质, 吸电子性增强则相应的 ESIPT 能垒变小. 较强的吸电子作用使得 E-NH, E-ON₂, E-F 和 E-S 三个取代基的 APBI 衍生物 K* 的 S₂ 和 S₃ 态间有很强内转换作用, 这可能会影响 E* 构型发生 ESIPT 后形成的 K* 荧光量子效率. 由上述分析可知, 在 APBI 的 -NH₂-位引入不同取代基可以调节 ESIPT 过程, 从而可控制 APBI 衍生物的正常荧光发射和大 Stokes 位移荧光发射, 与此同时, 引入了质子供体和具有配位作用的杂原子, 这样可作为一些离子以及对环境的响应基团, 提供了一条有效改进 APBI 的 ESIPT 过程, 为设计荧光探针分子和激光染料等功能分子提供新的可能.

3 结论

运用密度泛函研究了 APBI 的 NH₂ 位中一个 H 被不同基团取代后, 取代基对 APBI 基态构型以及基态和激发态分子内质子转移的影响. 结果显示, 取代基引入并不改变 APBI 略为偏离平面的构型, 基态时所有衍生物都表现出烯醇构型 E 为最稳定构型, 次稳定构型为 E 绕 C(2)—C(7) 单键旋转所得的 R 构型. 当取代基为 E-CN₃, E-F, E-NO₂, E-N, E-OMe 和 E-S 时, 衍生物有稳定的酮式构型 K. 基态各环的 NICS 研究表明取代基引入会影响 APBI 环电子的离域性. 激发态质子转移势能面研究表明, 当引入的取代基为 E-CN₃, E-N 和 E-OMe 时, 所

得 APBI 衍生物 S₁ 态分子内质子转移是无能垒过程; 取代基为 E-C, E-C=O 和 E-OSi 对 APBI 的 ESIPT 势能面无影响, S₁ 态时这一类中 K* 构型在 E* 构型的能级上方, ESIPT 需克服约 20 kJ·mol⁻¹ 的能垒; 而取代基 E-CC, E-NH, E-CO, E-F, E-NO₂ 和 E-S 等则可降低 S₁ 态时的 APBI 的 K* 构型的能量, 使 K* 能量降于 E* 下. 通过调节在 APBI 的 -NH₂ 位中一个 H 被不同基团取代可得到不同 ESIPT 性质的 APBI 衍生物, 在 -NH₂ 位引入取代基同时其母体结构仍具有 ESIPT 性质, 在 -NH₂ 位引入识别基团可用以制作基于 ESIPT 或阻断 ESIPT 的荧光离子传感器和荧光染料.

References

- 1 Liang, W.-C.; Li, H.-R.; Hu, X.-B.; Han, S.-J. *Chem. Phys.* **2006**, 328, 93.
- 2 Hu, X.-B.; Li, H.-R.; Ding, J.-Y.; Han, S.-J. *Biochemistry* **2004**, 43, 6361.
- 3 Hao, J.-J.; Wang, C.-S. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 1285 (in Chinese). (郝娇娇, 王长生, 化学学报, **2009**, 67, 1285.)
- 4 Yi, P.-G.; Peng, H.-L.; Yu, X.-Y.; Li, X.-F.; Wang, Z.-X.; Wang, T.; Zhou, J.-M. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 875 (in Chinese). (易平贵, 彭洪亮, 于贤勇, 李筱芳, 汪朝旭, 王涛, 周继明, 化学学报, **2010**, 68, 875.)
- 5 Douhal, A.; Lahmani, F.; Zewail, A. H. *Chem. Phys.* **1996**, 207, 477.
- 6 Weller, A. Z. *Elektrochem.* **1956**, 60, 1144.
- 7 Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, 75, 1.
- 8 Chipem, F. A. S.; Krishnamoorthy, G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 12063.
- 9 Purkayastha, P.; Chattopadhyay, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 203.
- 10 Forés, M. *Chem. Phys.* **2000**, 260, 53.
- 11 Henary, M. M.; Wu, Y.; Cody, J.; Sumalekshmy, S.; Li, J.; Mandal, S.; Fahrni, C. J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4784.
- 12 Jang, S.; Jin, S. I.; Park, C. R. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 2343.
- 13 Nagaoka, S.; Shinde, Y.; Mukai, K.; Nagashima, U. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3061.
- 14 Wang, R.; Liu, D.; Xu, K.; Li, J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, 205, 61.
- 15 Seo, J.; Kim, S.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11154.
- 16 Rodembusch, F.; Leusin, F.; Campo, L.; Stefani, V. *J. Lumin.* **2007**, 126, 728.
- 17 Santra, S.; Dogra, S. K. *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 101, 221.
- 18 Santra, S.; Dogra, S. K. *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, 115, 249.

- 19 Santra, S.; Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 55.
- 20 Kar, T.; Scheiner, S.; Cúma, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 849.
- 21 Simón, L.; Goodman, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 689.
- 22 Karaman, R.; Pascal, R. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5174.
- 23 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr., T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.03, Pittsburgh, PA, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- 24 Santra, S.; Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 476.
- 25 Schleyer, P. V. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- 26 Peng, H.-L. *M.S. Thesis*, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, **2009** (in Chinese).
(彭洪亮, 硕士论文, 湖南科技大学, 湘潭, **2009**.)
- 27 Yan, J.; Song, Y.; Peng, D.-G.; Li, M. *Coll. Chem.* **2007**, *22*, 33 (in Chinese).
(严兢, 宋寅, 彭德高, 李珉, 大学化学, **2007**, *22*, 33.)

(A1108092 Zhao, X.)